

ANTIMICROBIAL FILLER

Patent number: JP8165216
Publication date: 1996-06-25
Inventor: YAMAZAKI MASAYASU; KITAHARA NAOTO;
YOSHIDA MASA HARU
Applicant: MITSUBISHI MATERIALS CORP
Classification:
- International: A01N25/12; A01N59/16; A01N59/20; C09D5/14;
C09D5/14; A01N25/12; A01N59/16; C09D5/14;
C09D5/14; (IPC1-7): C09D5/14; A01N59/20; A01N25/12;
A01N59/16
- european:
Application number: JP19940308989 19941213
Priority number(s): JP19940308989 19941213

[Report a data error here](#)

Abstract of JP8165216

PURPOSE: To provide an antimicrobial filler having both characteristics of improving thixotropic properties and supplying antimicrobial properties. **CONSTITUTION:** This antimicrobial filler comprises a cation substitution type hydroxyapatite of the general formula, $\text{Ca}_{10-x}\text{M}_2\text{x/n}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (M is one or more metal elements selected from the group consisting of Au, Ag, Cu, Ni, Zn, Pd and Pt; (n) shows a valence of the metal element M; (x) is a positive number of $(x) \leq 0.0502 \text{ n/m}$ in which (m) is an atomic weight of the metal element M and (n) is a valence)

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-165216

(43) 公開日 平成8年(1996)6月25日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 0 1 N 59/20		Z		
25/12	1 0 1			
59/16		A		
		Z		
// C 0 9 D 5/14	P Q M			

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平6-308989

(22) 出願日 平成6年(1994)12月13日

(71) 出願人 000006264

三菱マテリアル株式会社

東京都千代田区大手町1丁目5番1号

(72) 発明者 山崎 正康

福岡県北九州市八幡西区洞南町1番地1

三菱マテリアル株式会社セメント開発センター内

(72) 発明者 北原 直人

福岡県北九州市小倉南区大字小森750 三

菱マテリアル株式会社東谷工場内

(74) 代理人 弁理士 重野 剛

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 抗菌性フィラー

(57) 【要約】

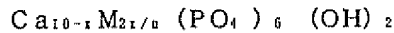
【目的】 チキソ性改善と抗菌性付与の両方の特性を兼ね備えた抗菌性フィラーを提供する。

【構成】 一般式 $\text{Ca}_{10-x}\text{M}_{2x/n}(\text{PO}_4)_6 \cdot (\text{OH})_2$ (ただし、上記式中、MはAu, Ag, Cu, Ni, Zn, Pd及びPtよりなる群から選ばれる1種又は2種以上の金属元素を示し、nは金属元素Mの価数を示し、xは金属元素Mの原子量m及び価数nに対して、 $x \leq 0.0502n/m$ の正数である。) で表される陽イオン置換型水酸化アパタイトよりなる抗菌性フィラー。

【効果】 特定量の抗菌性金属元素で置換された陽イオン置換型水酸化アパタイトは、抗菌性を備えると共に、チキソ性の改善にも有効である。チキソ性の改善と抗菌性付与という2つの異なる作用効果を得ることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式



(ただし、上記式中、

MはAu, Ag, Cu, Ni, Zn, Pd及びPtよりなる群から選ばれる1種又は2種以上の金属元素を示し、

nは金属元素Mの価数を示し、

xは金属元素Mの原子量m及び価数nに対して、 $x \leq 0.0502n/m$ の正数である。)で表される陽イオン置換型水酸化アパタイトよりなる抗菌性フィラー。

【請求項2】 請求項1の抗菌性フィラーにおいて、粒径が $10\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする抗菌性フィラー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、主として建築材料として用いられる接着剤やペンキ等の中に含まれるチキソトロピー性(以下「チキソ性」と称す。)改善剤としてのフィラー材料であって、良好な抗菌性をも備える抗菌性フィラーに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、接着剤やペンキ等には、チキソ性改善の目的で、シリカや炭酸カルシウム等の微粉末が添加されている。また、これらのうち、建築材料として用いられるものにあっては、かびの発生を防止する目的で、別途、抗菌性を有する材料が添加されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】従来においては、チキソ性改善及び抗菌性付与のために、それぞれの目的にあった添加剤を各々添加する必要があり、このことが、製造工程の複雑化やコストアップの原因となっている。

【0004】本発明は、上記従来の問題点を解決するために、チキソ性改善と抗菌性付与の両方の特性を兼ね備えた抗菌性フィラーを提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】請求項1の抗菌性フィラーは、一般式 $\text{Ca}_{10-x}\text{M}_{2x/n}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ただし、上記式中、MはAu, Ag, Cu, Ni, Zn, Pd及びPtよりなる群から選ばれる1種又は2種以上の金属元素を示し、nは金属元素Mの価数を示

し、xは金属元素Mの原子量m及び価数nに対して、 $x \leq 0.0502n/m$ の正数である。)で表される陽イオン置換型水酸化アパタイトよりなることを特徴とする。

【0006】請求項2の抗菌性フィラーは、請求項1の抗菌性フィラーにおいて、粒径が $10\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする。

【0007】以下に、本発明の抗菌性フィラーを、その製造方法の一例に従って説明するが、本発明の抗菌性フィラーの製造方法は、本発明の要旨を超えない限り何ら以下の製造方法に限定されるものではない。

【0008】まず、十分な量の水に水酸化カルシウム($\text{Ca}(\text{OH})_2$)を加えて懸濁させ、この液を充分に攪拌しながら、化学等量分($\text{Ca}/\text{P}=1.67$)のリン酸(H_3PO_4)を加え、数週間、合成容器内で養生して水酸化アパタイト($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$)を合成する。この養生に当り、養生期間を短縮するために、適当量、例えば、液pHが5~11となるような量のアンモニア水(NH_4OH)を添加しても良い。

【0009】得られた水酸化アパタイトの沈殿を水で十分に洗浄し、更に水を添加して得た懸濁液を、所望の金属イオンを所望量含む溶液に添加し、攪拌しながら養生する。

【0010】攪拌を停止し、沈殿物を洗浄、乾燥することにより、所望の陽イオン置換型水酸化アパタイト系抗菌性フィラーを得ることができる。

【0011】本発明において、置換する金属元素としては、抗菌性を備えるAu, Ag, Cu, Ni, Zn, Pd及びPtよりなる群より選択される少なくとも1種の元素を採用する。

【0012】また、その置換量は、抗菌性を考慮した場合、多い方が望ましいが、低コスト化、及び、JIS等で規格される重金属類の添加量の面からは少ない方が良く、従って、陽イオン置換型水酸化アパタイト中の置換金属元素濃度が 100ppm 以下、即ち、下記式で算出される如く、前記一般式において、xが金属元素の原子量m及び価数nに対して $x \leq 0.0502n/m$ の正数となるようにする。

【0013】

【数1】

3 4

陽イオン置換型水酸化アパタイト $\text{Ca}_{10-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ の分子量

$$= 40 \times (10 - x) + m \times \frac{2x}{n} + 604 = 1004 - 40x + m \times \frac{2x}{n}$$

$$\text{金属元素Mの濃度} = \frac{m \times \frac{2x}{n}}{1004 - 40x + m \times \frac{2x}{n}} \leq 100 \times 10^{-6}$$

$$m \times \frac{2x}{n} \leq 1004 \times 10^{-4} - 40 \times 10^{-4} \times x + m \times \frac{2x}{n} \times 10^{-4}$$

$$(m \times \frac{2}{n} + 0.004 - m \times \frac{2}{n} \times 10^{-4}) x \leq 0.1004$$

$$x \leq \frac{0.1004}{1.9998 \frac{m}{n} + 0.004} \approx 0.0502 \frac{n}{m}$$

【0014】特に、本発明においては、陽イオン置換型水酸化アパタイト中の置換金属元素濃度が10～100 ppm、即ち、 $0.00502n/m \leq x \leq 0.0502n/m$ の範囲であることが好ましい。

【0015】陽イオン置換型水酸化アパタイト中の置換金属元素濃度は、合成に用いる金属イオン含有液の量及び金属イオン濃度や養生時間を制御することにより容易に調整することができる。

【0016】また、本発明の抗菌性フィラーは、チキソ性の改善のために、その粒径が10μm以下、特に0.01～5μmであることが望ましい。

【0017】このような本発明の抗菌性フィラーは、通常の場合、接着剤やベンキ等に1～10重量%の割合で混合使用される。

【0018】

【作用】特定量の抗菌性金属元素で置換された陽イオン置換型水酸化アパタイトは、抗菌性を備えると共に、チキソ性の改善にも有効である。

【0019】このため、本発明の抗菌性フィラーによれば、その添加により、チキソ性の改善と抗菌性付与という2つの異なる作用効果を得ることができる。

【0020】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明する。

【0021】実施例1

水酸化カルシウム740gを水20リットルに懸濁させ、この液を十分に攪拌しながら濃度25重量%のリン酸水溶液2352gを徐々に添加した後、pH9程度となるようにアンモニア水を添加した。この溶液を、合成容器内で1週間養生して水酸化アパタイトを合成した。

【0022】得られた水酸化アパタイトを十分に水洗した後、全体で約20リットルになるように水を加え懸濁

させた。この懸濁液を0.001mol/l硝酸銀水溶液1リットルに攪拌しながら徐々に加え、添加後も1日間、攪拌を継続することにより、水酸化アパタイトのカルシウムの一部を銀で置換した。これを洗浄、乾燥することにより、平均粒径0.08μmの銀イオン置換型水酸化アパタイト粉末を製造した。

【0023】この陽イオン置換型水酸化アパタイトは下記式で示され、そのAg濃度は100ppmであった。

【0024】



この銀イオン置換型水酸化アパタイト粉末をエポキシ樹脂系接着剤にフィラーとして約5重量%添加して性能を評価し、結果を表1に示した。

【0025】なお、抗菌性の評価は、25～30℃で湿度95%以上の器内にかび菌を放置した恒温恒湿器内に接着剤を入れ、かびの発生を目視により観察することにより行った。

【0026】また、チキソ性の評価は回転粘度計により行い、○：良，×：悪で評価した。

【0027】実施例2～5

実施例1において、硝酸銀水溶液の代りに、表1に示す金属イオン水溶液を用い、その濃度や使用量、養生時間を種々変えて、表1に示す陽イオン置換型水酸化アパタイトを製造した。

【0028】得られた陽イオン置換型水酸化アパタイトについて、各々、表1と同様にして評価を行い、結果を表1に示した。

【0029】比較例1

市販のエポキシ樹脂系接着剤について、実施例1と同様にして抗菌性の評価を行い、結果を表1に示した。

【0030】

【表1】

例			実 施 例					比 較 例
			1	2	3	4	5	1
金属イオン 水溶液			硝酸銀 水溶液	硝酸銀 水溶液	硝酸銅 水溶液	硝酸亜鉛 水溶液	硝酸ニッケル 水溶液	市 販 品
フ ィ ラ ー	置換金属元素 種類		Ag	Ag	Cu	Zn	Ni	
	* 濃度 (ppm)		100 (4.6×10^{-4})	10 (4.6×10^{-5})	100 (7.8×10^{-4})	100 (7.7×10^{-4})	100 (8.5×10^{-4})	
	平均粒径 (μm)		0.08	0.08	0.09	0.07	0.08	
抗 菌 性			一ヶ月経過後においても、かびの発生なし					一週間経過後からかびが発生し、1ヶ月後には全体的にかびが繁殖していた
チキソ性			○	○	○	○	○	—

* カッコ内は一般式 $\text{Ca}_{10-x}\text{M}_{2x/n}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 中の x の値

【0031】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明の抗菌性フィラーは、抗菌性を有すると共に、チキソ性の改善にも有効であることから、接着剤やペンキ等の建築材料に添加することにより、その取り扱い性を改善すると共に、現在、建築物等で大きな問題となっているかびの発生を長

期にわたり抑えることができる。

【0032】従って、本発明の抗菌性フィラーによれば、チキソ性改善のためのフィラーと抗菌性付与のための抗菌材料との2種類の添加剤を添加することなく、1種類の添加剤のみで良いため、製造工程の簡易化、材料コストの低廉化が図れ、工業的に極めて有利である。

フロントページの続き

(72)発明者 吉田 正春

福岡県北九州市八幡西区洞南町1番地1
三菱マテリアル株式会社セメント開発センター内